

## REGENERATING TREATMENT OF CATALYST

Patent Number: JP58114733  
Publication date: 1983-07-08  
Inventor(s): MORITAKE MITSURU; others: 03  
Applicant(s): OSAKA GAS KK  
Requested Patent:  JP58114733  
Application Number: JP19810215854 19811228  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J23/90; B01J27/28  
EC Classification:  
Equivalents: JP1766611C, JP4045214B

### Abstract

PURPOSE: To recover the activity of catalysts for wet oxidation of waste water contg. COD components, suspended solids, ammonia, etc. and to regenerate said catalysts in the stage of regenerating said catalysts by treating the catalysts with an aq. soln. of formic acid or oxalic acid or heating said aq. soln. or adding strong acids thereto.

CONSTITUTION: Catalysts consisting of Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir and other metals or 1 or >=2 kinds compds. consisting of oxides, chlorides or sulfides insoluble or hard to dissolve in water of these metals are used as catalysts for wet oxidation treatments of waste water contg. COD components, suspended solids and ammonia. When the activity of the catalysts decreases, the catalysts are dipped in an aq. soln. of formic acid or oxalic acid of 0.1-5.0 normal concn. and at 40- 85 deg.C. Or the aq. soln. is heated to at least 75-85 deg.C, or strong acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid and nitric acid are added thereto to generate gaseous H<sub>2</sub> and CO, by which a reduction treatment is applied to the catalysts and the catalytic activity thereof is recovered.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑪ 特許公報 (B2)

平4-45214

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>B 01 J 23/90  
27/28  
// C 02 F 1/74

識別記号

M  
M  
101

序内整理番号

8017-4G  
6750-4G  
7158-4D

⑬ ⑭ 公告 平成4年(1992)7月24日

発明の数 1 (全4頁)

## ⑮ 発明の名称 触媒の再生処理法

審判 平3-5604

⑯ 特願 昭56-215854

⑯ 公開 昭58-114733

⑯ 出願 昭56(1981)12月28日

⑯ 昭58(1983)7月8日

⑰ 発明者 森 武 充 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社  
内⑰ 発明者 上 殿 紀 夫 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社  
内⑰ 発明者 原 田 吉 明 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社  
内⑰ 発明者 山 崎 健 一 大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社  
内

⑯ 出願人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

⑯ 代理人 弁理士 三枝 英二 外1名

審判の合議体 審判長 高松 武生 審判官 和田 靖也 審判官 塚中 直子  
公害防止関連技術

⑯ 参考文献 特開 昭54-10294 (JP, A) 特開 昭53-20663 (JP, A)

特公 昭44-17741 (JP, B1) 特公 昭37-16585 (JP, B1)

1

2

## ⑮ 特許請求の範囲

1 鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銅、金およびタンクスチタンならびにこれら金属の水に不溶性または難溶性の化合物の1種または2種以上を触媒活性成分として含有する廃水の湿式酸化用担持触媒の再生方法において、触媒をキ酸および/またはシウウ酸を含む水溶液に40~85°Cで接触させた後、触媒と接触状態にある該水溶液を85°C以上に加熱するかまたは触媒と接触状態にある該水溶液に強酸を添加することによりキ酸および/またはシウウ酸を分解させ、還元性分解成分により触媒の還元を行なうことを特徴とする触媒の再生方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、廃水の湿式酸化に使用される触媒の再生処理法に関する。

化学的酸素要求物質 (以下COD成分と記す)、

懸濁物質或いは場合によつては更にアンモニア等をも含む廃水の処理方法については、種々のものが提案されている。本発明者等もこの様な廃水の処理方法につき長年研究を重ねた結果、触媒の種類、湿式酸化に使用する酸素の濃度及び供給量、廃水の予備的pH調整、湿式酸化反応中のアルカリ物質供給等が、処理効率、使用する機器類の腐食、触媒の寿命等に大きく影響することを見出し、該知見に基いてすでに特許出願を行なつている (特願昭51-95507号、特願昭52-110257号、特願昭56-165168号等)。これ等の先願方法では、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、金、タンクスチタン等の金属並びにこれ等金属の水に不溶性又は難溶性の化合物の少なくとも1種をそのまま或いはアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、活性炭等の担体に担持させた状態で触媒として使用することが出来る。この様

な触媒（以下単に廃水酸化触媒という）は、廃水処理においては大量に使用されるので、活性の低下した触媒を再生し、繰返し使用することが是非とも必要となる。本発明者は、他の分野における公知の触媒再生方法が廃水酸化触媒の再生にも適用し得るのではないかと考え、種々実験を行なつたが、公知の方法の転用が必ずしも有効でないことが判明した。例えば、水蒸気、酸素等の公知の再生剤により廃水酸化触媒の再生を行なう場合には、触媒表面に付着した物質は、外見上比較的良好に除去されるにもかかわらず、触媒活性自体の回復は十分でない。

本発明者は、上記廃水酸化触媒の再生法について新たな観点から研究を進めた結果、ギ酸及びシユウ酸の少なくとも1種を含む水溶液による該触媒の処理が極めて効果的であると見出した。本発明は、この様な新しい知見に基いて完成されたものである。

一般に、廃水酸化触媒を高温（100～370℃程度）下に廃水の湿式酸化に使用すると、廃水中のCOD成分及び懸濁物質の析出、沈積又は付着、溶解性無機物質の析出、廃水中に含まれていた或いは分解により生成する化学的活性物質による触媒金属の化学的侵食等に加えて、触媒金属表面の化学的及び物理的性質の変化等の要因により触媒の活性は次第に低下する。特に後者のミクロ的な化学的及び物理的性質の変化は、現在の分析技術では、明確に把握し得ないものであり、従つて未だ十分に解明されていないが、前者の外見上認識し得る原因と同等若しくはそれ以上の重大な触媒活性低下要因であると推測される。しかるに本発明方法によれば、これ等の触媒活性低下要因が全般的に解消されるので、廃水酸化触媒が再使用可能な程度まだ活性を回復し、処理条件によっては新触媒にほぼ等しい程度にまで回復する。

本発明方法により再生される触媒は、触媒活性成分として鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、銅、金及びタンクスチーン、並びにこれ等の水に対し不溶性又は難溶性の化合物の1種又は2種以上を含む。水に対し不溶性又は難溶性の化合物としては、(1)三二酸化鉄、四三酸化鉄、一酸化コバルト、一酸化ニッケル、二酸化ルテニウム、三二酸化ロジウム、一酸化パラジウム、二酸化イリ

ジウム、酸化第二銅、二酸化タンクスチーン等の酸化物、(ii) 塩化ルテニウム、塩化白金等の塩化物、(iii) 硫化ルテニウム、硫化ロジウム等の硫化物等が例示される。

5 本発明では、廃水酸化触媒とギ酸および／またはシユウ酸を含む水溶液とを接触させた後、加熱または強酸添加によりギ酸および／またはシユウ酸を分解させ、生成する還元性物質により触媒の還元処理を行なう。2段階からなる本発明方法の

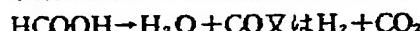
10 詳細は、下記の通りである。

(1) 本発明の第1段階では、まず、廃水酸化触媒とギ酸および／またはシユウ酸（以下これらを再生処理剤ということがある）を含む水溶液とを接触させる。水溶液中の再生処理剤の濃度は、担持された触媒金属の量、触媒活性低下の程度、再生処理時の温度などにより変わり得るが、通常0.1～5.0規定の範囲内にあり、より好ましくは0.25～2.0規定の範囲内にある。濃度が低すぎる場合には、再生の効果が十分でなくなるのに対し、濃度の上昇に伴つて再生効果は漸次改善されるものの、5規定を上回つても、再生効果のより一層の改善は実質上認められない。

本発明の第1段階は、再生すべき廃水酸化触媒を再生剤の水溶液に浸漬放置するか或いは該水溶液中に再生すべき廃水酸化触媒を攪拌することにより行なう。再生処理は、廃水の湿式酸化処理を行なう反応塔から触媒を取り出し、これを別個の処理槽に入れて行なつても良く、或いは触媒を湿式酸化反応塔に収容した状態で反応塔に再生処理剤水溶液を連続的に流通させて行なつても良い。処理条件は、通常40～85℃の温度で、より好ましくは60～85℃の温度で、通常15分以上、より好ましくは30分以上の時間とするのが良いが、処理時間と処理時間との組合せは、触媒活性低下の程度、触媒の種類、要求される触媒活性回復の程度、再生処理剤の種類および濃度などにより定められるものであつて、必ずしも限定されない。本発明の第1段階は、大気圧下に行なえば良く、加圧する必要は特にないが、加圧下に実施しても何らの不利益もない。

(2) 本発明の第2段階では、次いで、触媒と接触状態にあるギ酸及び／又はシユウ酸の水溶液を

85°C以上に加熱するか或いは該水溶液に強酸を添加することにより、下記に示す如く、水素及び／又は一酸化炭素を発生させ、これにより廃水酸化触媒の還元処理を行なう。



再生処理剤分解の為には、加熱及び酸添加の双方を行なつても差支えない。

使用する強酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等が例示される。

ギ酸及び／又はシユウ酸の分解操作も、廃水酸化触媒を水溶液に浸漬した状態で、或いは水溶液を攪拌した状態で、行なえば良い。

再生処理を終えた廃水酸化触媒は、そのまま或いは必要に応じ水洗後或いは水洗及び乾燥後、再使用される。

本願発明においては、触媒活性の回復を満足すべき程度とする為には、必要ならば再生処理を2回以上行なつても良い。

尚、ギ酸、シユウ酸、これ等酸のアルカリ金属塩（カリウム塩、ナトリウム塩等）の少なくとも1種を含む水溶液に触媒を接触させ、直ちに加熱又は強酸の添加を行なう場合にも、発生するCO及び／又はH<sub>2</sub>により触媒の活性が大巾に回復する。

本発明方法によれば、以下の如き顕著な効果が奏される。

(i) 触媒活性低下要因が大巾に取り除かれるので、再使用可能な程度まで廃水酸化触媒の活性が回復する。

(ii) 再生処理条件によつては、再生後の触媒活性が新触媒のそれにはば等しくなる程度まで回復する。

(iii) 再生後の再使用により活性の低下した廃水酸化触媒を更に繰返し再生することが出来、しかもその活性を新触媒のそれに近いものとすることが出来るので、触媒の全寿命を著るしく増大させることが可能となつた。

(iv) 廃水処理に要する触媒費用が減少するので、廃水処理費も低減される。

(v) 廃水処理用の反応塔を2基以上使用する場合には、廃水処理を停止することなく、いずれかの反応塔内の廃水酸化触媒を交互に再生処理する能够があるので、触媒の取り出しと再

充填等の労力が不要となる。

### 実施例 1

コークス炉において発生するガス液（COD6000ppm、全アンモニア量3000ppm、全窒素量4000ppm）を苛性ソーダ溶液によりpH約10とし、空間速度1.0 l/hr (空塔基準)として円筒型反応塔最下部に供給する。尚、各実施例で処理されるガス液は、当初から鉄、カルシウム及びマグネシウムとして総量15ppmを含有しているが、

- 10 本発明の効果をより明確に示すべく、その総量が1500ppmとなる様にこれ等の化合物を更に加えてある。液の質量速度は、3.0トン/m<sup>3</sup>·hrである。一方空気を空間速度65 l hr (空塔基準、標準状態換算)として上記反応塔下部に供給する。該反応塔には、TiO<sub>2</sub>担体に触媒活性成分としてRhを2%担持した径5mmの球形触媒が充填されている。

- 反応塔内部を温度250°C、圧力70kg/cm<sup>2</sup>·Gに保持し、湿式酸化後の上記のpHが約7となる様に苛性ソーダ水溶液を供給しつつ、10000時間にわたり上記ガス液の湿式酸化を行なうことにより、触媒の活性指数は、100から69まで低下する。なお、触媒表面の析出物を分析したところ、硫黄および灰分（シリカ、酸化鉄、酸化マグネシウム）などの存在が確認されたが、カーボン、炭化水素類などは検出されなかつた。

- 尚、本願明細書において活性指数とは、新触媒を使用して廃水を湿式酸化処理する場合のアンモニア除去率を100としたとき、同一条件で各触媒30 を使用して廃水を湿式酸化処理する場合の各触媒のアンモニア除去率をいう。COD除去率も、アンモニア除去率と同傾向を示すので、特に表示しない。

- 2%Rh-TiO<sub>2</sub>触媒を反応塔から取り出し、上記第1表に示す条件下に浸漬処理した後、引続き再生剤水溶液を加熱し、第1表に示す条件下に保持して、還元処理を行なう。触媒活性の回復の程度は、第1表に示す通りである。

第 1 表

40	触媒No.	第1段階処理			
		1	2	3	4
	再生剤	酢酸	酢酸	鐵酸	蠟酸

7

触媒No.	1	2	3	4
再生剤濃度(N)	1.0	1.0	1.0	1.0
温度(°C)	60	60	60	60
圧力(atm)	1.0	1.0	1.0	1.0
時間(hr)	2.0	2.0	2.0	2.0
第2段階処理				
温度(°C)	90	95	90	95
圧力(atm)	1.0	1.0	1.0	1.0
時間(hr)	2.0	1.0	2.0	1.0
水洗(hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
活性指数	96	95	98	95

## 実施例 2

2%Ru-TiO<sub>2</sub>触媒を実施例1と同様の廃水処理に使用すると、活性指数は100から69にまで低下する。活性の低下した該触媒を反応塔から取り出し、下記第2表に示す条件下に浸漬処理した後、引続き再生剤水溶液に硫酸を加え、第2表に示す条件に保持して、還元処理を行なう。第2表に示す如く、触媒活性は、顕著な回復を示している。

第 2 表

触媒No.	5	6	7	8	25
第1段階処理					
再生剤	蟻酸	蟻酸	蔥酸	蔥酸	
再生剤濃度(N)	1.0	1.0	1.0	1.0	
温度(°C)	60	60	60	60	
圧力(atm)	1.0	1.0	1.0	1.0	
時間(hr)	2.0	2.0	2.0	2.0	30
第2段階処理					
酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	
酸濃度(N)	10	10	10	10	
酸/再生剤(vol比)	0.01	0.005	0.01	0.005	
温度(°C)	60	60	60	60	35
圧力(atm)	1.0	1.0	1.0	1.0	
時間(hr)	2.0	1.0	2.0	1.0	
水洗(hr)	1.0	1.0	1.0	1.0	
活性指数	100	98	98	96	40

## 実施例 3

下記第3表に示す組成の触媒を使用して実施例1と同様にして廃水の酸化処理を行なった結果、それぞれの活性指数(活性指数A)は、第3表に示す通りに低下した。

5 次いで、これらの触媒を実施例1と同様にして2段階で再生処理したところ、第3表に示す通りに活性(活性指数B)が回復した。

第 3 表

触媒No.	組成	活性指数	
		A	B
9	1%Ir-TiO <sub>2</sub>	71	99
10	1%Au-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68	98
11	5%Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	97
12	2%Pd-活性炭	73	100
13	5%Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	97
14	2%RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	70	100
15	5%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	96